pH Theory Guide

Description claire et pratique de la manière de mesurer le pH

Dans le laboratoire

Guide pour les mesures de pH –

théorie et pratique des applications de laboratoire

METTLER TOLEDO

Sommaire

1.	**Présentation du pH**	**5**
1.1.	Acide et basique ?	5
1.2.	Pourquoi mesurer le pH?	6
1.3.	Les outils de mesure du pH	7
	a) L'électrode de pH	8
	b) Electrodes de référence	9
	c) Electrodes combinées	10
1.4.	Guide pratique pour obtenir des mesures correctes du pH	11
	a) Préparation de l'échantillon	11
	b) Etalonnage	12
	c) Electrode de pH	14
	d) Exactitude de mesure escomptée	15
	Guide pas à pas pour les mesures du pH	15
2.	**Choix et usage de l'électrode**	**17**
2.1.	Différents types de jonction liquide	17
	a) Diaphragme céramique	17
	b) Manchon / verre rodé	18
	c) Jonctions liquides ouvertes	20
2.2.	Systèmes de référence et électrolytes	20
2.3.	Types de membrane de verre et de formes de membrane	23
2.4.	Electrodes de pH pour applications particulières	24
	Echantillons faciles	24
	Echantillons polluants	25
	Emulsions	25
	Echantillons solides ou semi-solides	26
	Echantillons plats et très petits	26
	Petits récipients et échantillons	26
	InLab®Power (Pro)	27
2.5.	Maintenance des électrodes	27
2.6.	Conservation des électrodes	27
	Courte durée	27
	Longue durée	28
	Capteurs de température	28

2.7.	Nettoyage des électrodes	28
	Colmatage par le sulfure d'argent (Ag_2S)	28
	Colmatage par le chlorure d'argent (AgCl)	29
	Colmatage par des protéines	29
	Autres colmatages	29
2.8.	Durée de vie et régénération des électrodes	29
2.9.	Informations complémentaires	30
3.	**Guide de dépannage pour les mesures de pH**	**31**
3.1.	Vérifier le pH-mètre et le câble	31
3.2.	Vérifier la température d'échantillon et l'application	32
3.3.	Vérifier les tampons et l'étalonnage	32
	Quelques conseils pour l'utilisation des tampons	33
3.4.	Vérifier l'électrode	34
4.	**Théorie détaillée du pH**	**37**
4.1.	Définition du pH	37
4.2.	Corrélation entre concentration et activité	38
4.3.	Solutions tampons	39
	Capacité tampon (ß)	41
	Valeur de dilution (ΔpH)	42
	Effet de température (ΔpH/ΔT)	42
4.4.	La chaîne de mesure du pH	42
	Electrode de pH	43
	Electrode de référence	44
4.5.	Etalonnage/ajustement du dispositif de mesure du pH	47
4.6.	L'influence de la température sur les mesures de pH	48
	Effet de la température sur l'électrode	48
	Effet de la température sur l'échantillon mesuré	49
4.7.	Phénomènes apparaissant avec des solutions particulières	51
	Erreur alcaline	51
	Erreur acide	51
	Réactions avec l'électrolyte de référence	52
	Milieux organiques	53
5.	**Annexes**	**55**
5.1.	Tables de température pour les solutions tampons METTLER TOLEDO	55

L'objectif de ce guide est de fournir une description claire et pratique de la manière de mesurer le pH dans le laboratoire. Il présente toute une série de conseils et de recommandations. La description complète de la mesure est ensuite étayée par l'explication théorique des mesures d'acidité et de basicité. Sont également présentés les différents types d'électrodes de pH disponibles ainsi que les critères servant à sélectionner l'électrode appropriée pour un échantillon donné.

1. Présentation du pH

1.1. Acide et basique ?

Pourquoi qualifions-nous un liquide tel que le vinaigre comme étant acide? C'est parce que le vinaigre contient un excès d'ions hydronium (H_3O^+) et que cet excès d'ions hydronium rend la solution acide. A l'opposé, un excès d'ions hydroxyle (OH^-) rend la solution basique ou alcaline. Dans l'eau pure, les ions hydronium sont tous neutralisés par les ions hydroxyle et cette solution sera dite de pH neutre.

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\ H_2O$$

Figure 1. La réaction d'un acide et d'une base donne de l'eau.

Si les molécules d'une substance libèrent des ions hydrogène (ou protons) par dissociation, nous qualifions cette substance d'acide et la solution sera acide. Parmi les acides les plus connus citons l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide acétique ou vinaigre. La dissociation du vinaigre est présentée ci-dessous :

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

Figure 2. Dissociation de l'acide acétique.

Les acides n'ont pas tous la même force. L'acidité d'une solution est déterminée par le nombre total d'ions hydrogène dans la solution. Le pH est alors défini comme étant le logarithme négatif de la concentration en ions hydrogène. (Plus précisément, il est déterminé par l'activité des ions hydrogène. Cf. chapitre 4.2 pour de plus amples informations sur l'activité des ions hydrogène).

$$pH = -log\ [H_3O^+]$$

Figure 3. La formule pour calculer le pH à partir de la concentration en ions hydronium.

La différence quantitative entre des substances acides et basiques peut être déterminée en effectuant des mesures de pH. Quelques exemples de valeurs du pH de substances et produits chimiques courants sont donnés par la figure 4 ci-dessous :

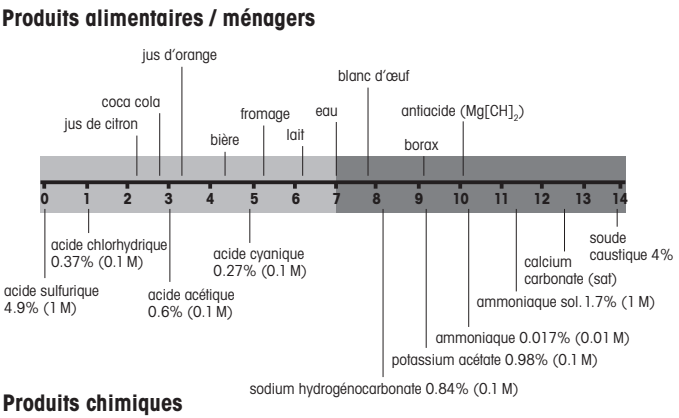


Figure 4. Le pH de quelques produits chimiques et alimentaires.

La partie basique de l'échelle va de pH 7 à pH 14. Dans cette partie de l'échelle les ions hydroxyle ou OH^- sont en excès. Les solutions présentant ces valeurs de pH sont formées en dissolvant une base dans l'eau. La base se dissocie et libère des ions hydroxyle ce qui rend la solution basique. Parmi les bases les plus connues citons la soude caustique ou hydroxyde de sodium, l'ammoniaque et le carbonate.

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Figure 5. La réaction d'ammoniac avec l'eau forme de l'ammoniaque.

L'échelle complète des valeurs de pH de solutions aqueuses comprend à la fois la plage acide et la plage basique. Le pH peut varier entre 0 et 14, les valeurs comprises entre 0 et 7 sont dites acides et celles allant de 7 à 14 sont dites basiques. Une solution de pH 7 est neutre.

1.2. Pourquoi mesurer le pH ?

Nous mesurons le pH pour différentes raisons, par exemple:

- afin de fabriquer des produits aux propriétés définies – en cours de production il est important de contrôler le pH afin que le produit final remplisse les spécifications voulues. Le pH peut fortement affecter les propriétés d'un produit final, par exemple son apparence ou son goût.
- pour diminuer les coûts de production – ce qui est lié à la raison précédemment mentionnée. Si le rendement d'un procédé de fabrica-

tion est plus élevé à un pH donné, les coûts de production seront par conséquent moindres à ce pH.

- pour éviter d'affecter le personnel, les matériaux et l'environnement – à un certain pH certains produits peuvent être dangereux. Il faut éviter de relâcher ces produits dans l'environnement où ils peuvent nuire aux personnes ou endommager des installations. Afin de savoir si une telle substance est dangereuse nous devons au préalable mesurer son pH.
- pour respecter les réglementations – parce que certains produits peuvent être dangereux. C'est pourquoi les gouvernements mettent en place des réglementations afin de protéger la population d'éventuels dommages causés par des substances dangereuses.
- pour protéger les installations – les installations de production qui sont en contact avec les réactants peuvent subir une corrosion si le pH dépasse certaines limites. La corrosion abrège la durée de vie d'une ligne de production. Il est donc important de surveiller le pH afin d'éviter les dommages sur la ligne de production.
- pour la recherche et le développement – le pH est également un paramètre important pour la recherche, par exemple dans l'étude de procédés biochimiques.

Ces exemples illustrent l'importance du pH pour une gamme étendue d'applications et expliquent pourquoi le pH est si fréquemment déterminé.

1.3. Les outils de mesure du pH

Pour mesurer le pH on a besoin d'un outil de mesure sensible aux ions hydronium qui déterminent le pH. Le principe de la mesure consiste à prendre un capteur avec une membrane en verre sensible aux ions hydronium et à observer la réaction entre la membrane et la solution échantillon. L'information fournie par l'électrode sensible au pH (le potentiel) n'est cependant pas suffisante et il faut donc un second capteur. Ce dernier délivre le signal (ou potentiel) de référence pour la capteur de pH. Pour mesurer le pH d'une solution on détermine la différence de potentiel entre les deux électrodes.

La réponse d'une électrode sensible au pH dépend de la concentration en ions H^+ (ou H_3O) et délivre par conséquent un signal déterminé par le degré d'acidité/basicité de la solution.

L'électrode de référence ne répond pas à la concentration d'ions H^+ dans la solution. Elle délivre par conséquent un potentiel constant, servant de référence pour mesurer le potentiel du capteur de pH.

Cette différence de potentiel entre les deux électrodes est donc une mesure du nombre d'ions hydronium de la solution qui, par définition, donne le pH de la solution. Elle est une fonction linéaire de la concentration en ions hydronium de la solution ce qui permet de faire des mesures quantitatives. La formule de cette fonction est présentée dans la figure 6 ci-dessous :

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+]$$

E = *potentiel mesuré*
E_0 = *constante*
R = *constante des gaz parfaits*
T = *température en degrés Kelvin*
n = *charge ionique*
F = *constante de Faraday*

Figure 6.
Relation entre la quantité d'acide d'une solution et le potentiel délivré par l'électrode de pH.

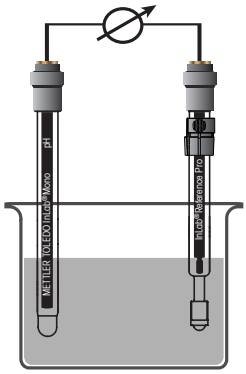


Figure 7. Dispositif de mesure avec capteur de pH et capteur de référence.

La figure 7 montre un dispositif de mesure avec deux capteurs séparés, un capteur de pH et un capteur de référence. De nos jours les deux capteurs sont généralement réunis en une seule électrode alors appelée électrode combinée de pH. Chacune de ces trois électrodes est différente et a ses propres caractéristiques et propriétés:

a) L'électrode de pH

L'électrode de pH est celle qui est sensible au pH de la solution. Elle est faite d'une tige en verre avec, à son extrémité, une fine membrane

de verre sensible aux ions H^+. A la surface extérieure de la membrane de verre se forme une fine couche de gel lorsque la membrane est en contact avec une solution aqueuse. Une couche de gel similaire se forme également à la surface intérieure de la membrane de verre puisque l'électrode est remplie d'une solution aqueuse d'électrolyte. La figure ci-dessous montre schématiquement une telle couche de gel :

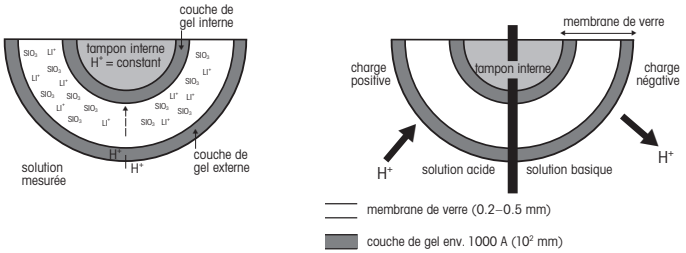


Figure 8. Vues en coupe de la membrane de verre

En fonction du pH et donc de la concentration en ions H^+ de la solution, les ions H^+ ions se trouvant dans et aux alentours de la couche de gel peuvent diffuser dans ou hors de cette couche. Lorsque la solution est basique, les ions H^+ ions diffusent hors de la couche et une charge négative s'établit à la face externe de la membrane. Puisque l'électrode de verre contient un tampon interne dont le pH est constant, le potentiel à la face interne de la membrane reste constant durant la mesure. Le potentiel de l'électrode de pH résulte donc de la différence de charge entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane. La figure 9 montre le dessin d'une électrode de pH standard.

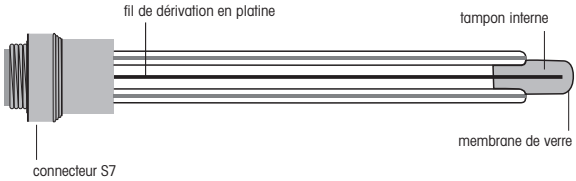


Figure 9. Electrode de pH avec, en gris, la membrane de verre sensible au pH.

b) Electrodes de référence

Le rôle de l'électrode de référence est de délivrer un potentiel de réfé-

rence stable, bien défini, par rapport auquel est mesuré le potentiel du capteur de pH. L'électrode de référence doit par conséquent être faite d'un verre non sensible aux ions H^+ de la solution. Elle doit également présenter une ouverture vers l'échantillon dans lequel elle est plongée. C'est pourquoi la tige de l'électrode de référence présente un orifice ou un diaphragme à travers lequel la solution interne d'électrolyte peut suinter vers l'échantillon. Pour effectuer des mesures correctes, l'électrode de référence et le demi-élément de pH doivent plonger dans la même solution. La figure ci-dessous montre une électrode de référence typique :

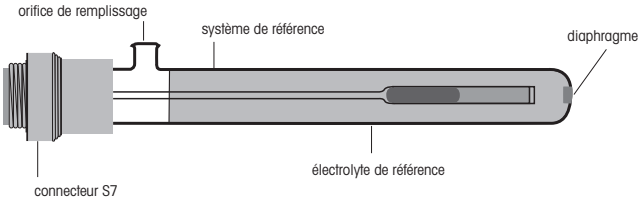


Figure 10.
Électrode de référence avec électrolyte de référence, élément de référence et diaphragme.

L'élément de référence interne est immergé dans un tampon de référence défini et est directement en contact avec la solution échantillon à travers le diaphragme. Cette chaîne de contacts garantit un potentiel stable.
Il existe plusieurs systèmes de référence mais celui qui est utilisé presque exclusivement est le système argent / chlorure d'argent. Le potentiel de ce système de référence est défini par l'électrolyte de référence et l'élément de référence argent / chlorure d'argent. Il est important que l'électrolyte de référence ait une forte concentration en ions conduisant afin de présenter une faible résistance électrique (voir chapitre 4.4).
Puisque l'électrolyte de référence suinte dans l'échantillon durant la mesure, il faut penser aux éventuelles réactions susceptibles de se produire entre l'électrolyte de référence et la solution échantillon, ces réactions pouvant affecter l'électrode et les mesures (voir chapitre 2.2).

c) Electrodes combinées

Les électrodes combinées (figure 11) sont bien plus faciles à manipuler que deux électrodes séparées, et sont très couramment utilisées de nos jours. Dans l'électrode combinée, l'électrode de référence remplie d'électrolyte de référence entoure concentriquement la membrane de verre sensible au pH.

Les demi-éléments de pH et de référence, réunis dans l'électrode combinée, ont les mêmes propriétés que les électrodes séparées; la seule différence est qu'ils sont combinés en une seule électrode en vue d'une plus grande facilité d'emploi. L'emploi d'électrodes séparées, de pH et de référence, n'est recommandé que dans le cas où les deux composants ont des durées de vie très différentes.
En vue de faciliter encore plus la mesure du pH, un capteur de température peut être intégré dans le corps contenant déjà les demi-éléments de pH et de référence. Ceci permet de corriger les mesures en fonction de la température. De telles électrodes sont parfois appelées 3-dans-1.

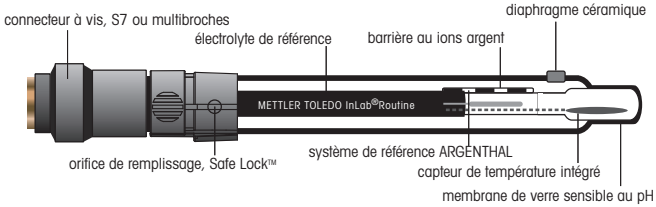

connecteur à vis, S7 ou multibroches
électrolyte de référence
barrière au ions argent
diaphragme céramique
METTLER TOLEDO InLab®Routine
orifice de remplissage, Safe Lock™
système de référence ARGENTHAL
capteur de température intégré
membrane de verre sensible au pH

Figure 11. Électrode combinée de pH typique avec capteur de pH intérieur et élément de référence extérieur.

1.4. Guide pratique pour obtenir des mesures correctes du pH

Les outils requis pour les mesures de pH sont relativement simples et faciles d'emploi. Utilisés correctement, ils fournissent des résultats fiables. Plusieurs règles importantes doivent être respectées et sont brièvement discutées ci-après. Une recette à suivre pas-à-pas est ensuite donnée pour obtenir des mesures de pH correctes et exactes.

a) Préparation de l'échantillon

Certaines précautions doivent être prises pour la préparation de l'échantillon. Il est très important, soit de mesurer la température de l'échantillon, soit de maintenir l'échantillon à une température connue. Ceci parce que le pH d'un échantillon dépend de la température et que le résultat donné par l'électrode de pH dépend de la température. Cette dépendance de la température ne pose pas de problème tant que la température est enregistrée et que le résultat est corrigé en conséquence.
Avant d'effectuer une mesure du pH, il faut agiter l'échantillon pour en assurer l'homogénéité. La valeur mesurée est alors valable pour tout l'échantillon et non pas seulement pour l'endroit où se trouve l'électrode.

Le volume d'échantillon dans le récipient de mesure doit être suffisant pour que le diaphragme de l'élément de référence soit complètement immergé dans l'échantillon. En effet, il est nécessaire d'assurer le contact entre la partie intérieure et extérieure de l'électrode de référence ainsi que le suintement d'électrolyte vers l'échantillon.
Il va de soi d'appliquer également les règles de bonnes pratiques du laboratoire, telles que l'emploi d'une verrerie appropriée, propre et étiquetée pour les échantillons.

b) Etalonnage

Une électrode de pH doit être régulièrement étalonnée. Il est recommandé de le faire au moins une fois par jour avant de commencer les mesures. Lors de l'étalonnage, on détermine la pente et le zéro de l'électrode.
Le zéro et la pente théoriques sont donnés par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * log\,[H_3O^+] = E_0 + 2.3RT / nF * pH$$

$$pente = 2.3RT / nF$$
$$zéro = devrait\ être\ de\ 0\ mV\ à\ pH\ 7{,}00$$

Figure 12. Pente et zéro d'une électrode de pH.

L'étalonnage est nécessaire pour ajuster la pente et le zéro de l'électrode à leur valeur vraie dans le système de mesure en cause. La courbe d'étalonnage sert ensuite à corréler les valeurs en mV mesurées par l'électrode avec le pH de la solution mesurée.

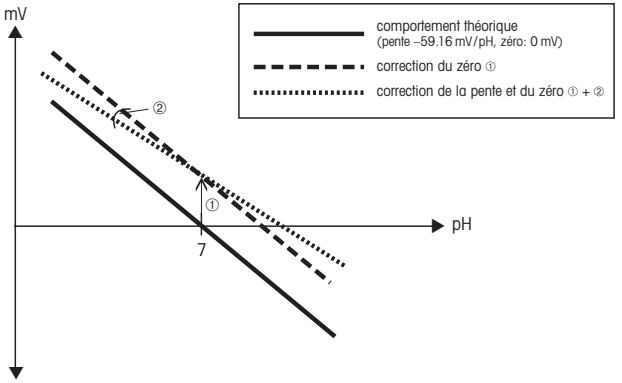


Figure 13. Corrélation entre la valeur en mV mesurée par l'électrode de pH et le pH de l'échantillon. Sont représentées la courbe théorique, la courbe avec correction du zéro et la courbe avec correction de la pente et du zéro.

L'électrode étant caractérisée à la fois par sa pente et son zéro, il est recommandé d'effectuer au moins un étalonnage à deux points en vue de mesures fiables et plus exactes. Lorsque les mesures s'étendent sur une plage de pH étendue, il est recommandé d'effectuer un étalonnage à trois points. La plupart des pH-mètres peuvent effectuer des étalonnages à 3 – 5 points. Il est important de ne mesurer des échantillons que dans la plage d'étalonnage choisie.

Lors de l'étalonnage d'une électrode, la plupart des pH-mètres demandent d'entrer le type de tampons utilisé. Il existe plusieurs fabricants de solutions tampons et les spécifications des marques les plus courantes sont normalement déjà programmées sous forme de tables dans les pH-mètres. Ces tables couvrent des groupes de tampons pour différentes températures. De cette façon on peut choisir d'emblée un groupe permettant de corriger l'effet de la température sur chaque tampon utilisé pour l'étalonnage. Les tables pour les groupes de tampons METTLER TOLEDO figurent dans l'annexe 5.1. En l'absence de capteur de température intégré ou séparé, il faut veiller à effectuer l'étalonnage et la mesure à la même température et ne pas oublier d'entrer manuellement la température afin que le pH-mètre puisse effectuer la correction de température pour le tampon.

Les tampons utilisés pour l'étalonnage sont des solutions très exactes, dont la valeur et l'exactitude sont garanties. Afin de maintenir les solutions tampons aptes à l'étalonnage aussi longtemps que possible après ouverture des flacons il est recommandé d'observer les règles suivantes :

- Noter la date de première utilisation du flacon de solution tampon.
- Conserver le flacon de solution tampon soigneusement refermé et utiliser immédiatement le tampon prélevé.
- Ne jamais reverser du tampon dans le flacon et ne jamais mélanger des tampons d'étalonnage de différents fabricants.
- Ne pas contaminer la solution tampon dans un flacon et toujours conserver le flacon fermé.
- Conserver le tampon d'étalonnage à température ambiante.
- Ne pas exposer les flacons de solution tampon au rayonnement solaire.
- Nettoyer les électrodes avant l'étalonnage et ne pas étalonner directement dans le flacon de solution tampon.
- Ne jamais utiliser un tampon d'étalonnage dont la date d'utilisation est expirée ou qui pourrait éventuellement être contaminé.

- Remplacer une solution tampon dont la date d'utilisation est expirée par un flacon neuf.

Toujours répéter l'étalonnage après nettoyage de l'électrode, après maintenance de l'électrode, après régénération ou conservation de l'électrode pendant une durée prolongée, car tous ces facteurs ont une influence sur le potentiel de l'électrode de pH.

c) Electrode de pH

Les électrodes de pH jouent un très grand rôle dans la détermination correcte du pH puisqu'elles sont l'élément sensible au pH. Afin de prolonger la durée de vie de l'électrode et d'obtenir les meilleurs résultats, la maintenance de l'électrode est par conséquent très importante.

Si les électrodes ne sont pas nettoyées après l'emploi ou restent longtemps négligées, elles perdent leur précision, et l'exactitude de mesure de tout le système diminue. Ceci se traduit par une baisse progressive de la pente de l'électrode.

Lorsque la pente tombe en dessous de 50 mV par décade (85 % de la pente théorique) ou si le zéro est décalé de plus de ± 30 mV, un conditionnement prolongé peut restaurer les performances souhaitées de l'électrode, mais un remplacement de l'électrode peut être requis pour obtenir des mesures de pH exactes.

Une mauvaise maintenance n'est cependant pas seule à contribuer à une pente trop faible et à de mauvaises performances, d'autres facteurs entrent également en compte tels que le colmatage de la jonction liquide, la perte d'électrolyte, la contamination du bulbe de verre et l'emploi de tampons d'étalonnage inadéquats.

Une description plus détaillée de la maintenance de l'électrode est donnée au chapitre 2.

La température est également un facteur important. Le potentiel d'électrode mesuré dans un échantillon dépend partiellement de la température de l'échantillon. Cet effet étant linéaire et connu, il peut être compensé. Un problème se pose toutefois lorsqu'il y a un gradient de température entre l'électrode et l'échantillon. La mesure du pH subit alors une dérive jusqu'à ce que la température de l'électrode et celle de l'échantillon se sont égalisées. Ce n'est qu'alors que la lecture sera stable. Si cette différence de température passe inaperçue, la mesure peut paraître instable. Et si l'instabilité reste inaperçue, un pH non arrivé à l'équilibre sera déterminé.

d) Exactitude de mesure escomptée

L'exactitude de votre mesure est influencée par divers facteurs dont l'exactitude des tampons utilisés pour l'étalonnage, le fait d'employer ou non la compensation de température, le fait d'utiliser l'électrode appropriée pour un échantillon donné, un temps suffisamment long laissé à l'électrode pour s'équilibrer, la lecture sur le pH-mètre du point final correct/point de mesure correct. En prenant grand soin des mesures, une exactitude de ±0.05 unités de pH peut être atteinte.

Guide pas à pas pour les mesures du pH

Ce guide pas à pas suppose l'emploi d'une électrode combinée de pH. En cas d'utilisation d'électrodes séparées, de pH et de référence, toujours veiller à les plonger dans la même solution pendant la mesure. Vérifier également que les deux électrodes sont bien reliées au pH-mètre.

Préparation

1) Choisir l'électrode appropriée pour votre échantillon (voir chapitre 2).
2) Connecter l'électrode et le capteur de température au pH-mètre.

Etalonnage

3) Mettre en marche le pH-mètre et sélectionner le groupe de tampons ou les valeurs de tampon appropriées pour l'étalonnage.
4) En l'absence de capteur de température, régler le pH-mètre sur correction manuelle de la température.
5) Sélectionner la température correcte pour les tampons si une correction automatique de température n'est pas effectuée.
6) Préparer les solutions tampons prévues pour l'étalonnage en versant un volume suffisant de solution dans des récipients propres.
7) Veiller à utiliser les solutions tampons dans le bon ordre pour l'étalonnage, à moins que le pH-mètre dispose d'une détection automatique de tampon (tous les pH-mètres METTLER TOLEDO disposent d'une détection automatique des tampons).
8) Prélever l'électrode de son support et effectuer un contrôle visuel afin d'exclure tout dommage apparent sur l'électrode. Vérifier que l'orifice de remplissage d'électrolyte est ouvert afin d'éviter la formation d'une surpression ou d'une dépression dans l'électrode et de permettre à l'électrolyte de référence de suinter lentement dans l'échantillon.
9) Rincer l'électrode avec de l'eau distillée ou déminéralisée.
10) Prendre la première solution tampon, agiter doucement et immerger l'électrode.

11) Presser le bouton étalonnage (ou son équivalent) sur le pH-mètre.
12) Attendre que la mesure se stabilise. Les instruments METTLER TOLEDO utilisent des algorithmes de point final automatique qui gèlent automatiquement la mesure dès que la valeur est stable.
13) Retirer l'électrode de la solution tampon et la rincer.
14) Prendre la seconde solution tampon, agiter doucement et immerger l'électrode.
15) Presser le bouton d'étalonnage (ou son équivalent) sur le pH-mètre.
16) Attendre que la mesure s'arrête au point final.
17) Retirer l'électrode de la solution tampon et la rincer.
18) Pour un troisième point d'étalonnage, répéter les étapes 8 – 11. Lorsque l'étalonnage est terminé, arrêter l'étalonnage en pressant le bouton approprié sur le pH-mètre.
19) Retirer l'électrode de la solution tampon, la rincer et la replacer sur son support.
20) Vérifier les résultats d'étalonnage sur le pH-mètre.
21) Sauvegarder les résultats s'ils sont acceptables.

Mesure

22) 22) Verser un volume suffisant de solution échantillon dans un récipient propre de sorte que la jonction liquide de l'électrode soit immergée dans l'échantillon.
23) S'assurer que la température de l'échantillon est connue ou qu'elle est mesurée pendant la détermination du pH par un capteur de température intégré ou séparé.
24) Si la température de l'échantillon diffère beaucoup de celle du tampon/électrode, veiller à ce que la dérive causée par le gradient de température s'arrête avant de lire le pH.
25) Agiter doucement l'échantillon et plonger l'électrode de pH dans la solution.
26) Presser le bouton mesure du pH-mètre et attendre qu'un point final stable est atteint.
27) Retirer l'électrode de la solution et la rincer à l'eau distillée ou déminéralisée.
28) Pour les échantillons suivants répéter les étapes 2 – 7 jusqu'à ce que tous les échantillons ont été mesurés.
29) Après la mesure, rincer l'électrode à l'eau distillée ou déminéralisée et la conserver dans un capuchon humidificateur rempli d'électrolyte de référence.

2. Choix et usage de l'électrode

Des mesures optimales du pH requièrent d'abord le choix de l'électrode appropriée. Les principaux critères issus de l'échantillon sont: composition chimique, homogénéité, température, plage de pH, taille du récipient (restrictions de longueur et de largeur). Le choix est particulièrement critique dans le cas d'échantillons non aqueux, de faible conductivité, riches en protéines et visqueux, où les électrodes de verre sont exposées à diverses causes d'erreur.
Le temps de réponse et l'exactitude d'une électrode dépendent de plusieurs facteurs. Les mesures à des pH et températures extrêmes, ou dans un milieu à faible conductivité peuvent prendre plus de temps que dans des solutions aqueuses à température ambiante et à pH neutre.
L'importance des différents types d'échantillons est expliquée plus loin en partant des différentes caractéristiques des électrodes. Encore une fois, ce chapitre traite principalement des électrodes combinées de pH.

2.1. Différents types de jonction liquide

a) Diaphragme céramique

L'orifice du demi-élément de référence d'une électrode combinée de pH sert à établir le contact avec l'échantillon et peut avoir différentes formes. Ces formes sont apparues au cours du temps afin de répondre aux différentes exigences issues de divers échantillons. La jonction liquide «standard» est aussi la plus simple, c'est le diaphragme céramique.
Il s'agit d'une pièce en céramique poreuse engagée dans le verre de la tige de l'électrode. Cette céramique poreuse laisse suinter l'électrolyte de l'électrode, mais l'empêche de s'écouler librement.
Ce type de jonction liquide convient très bien aux mesures standard en solution aqueuse; **InLab®Routine Pro** de METTLER TOLEDO est un exemple de ce type d'électrode. La figure 14 présente un dessin schématique illustrant le principe du diaphragme.

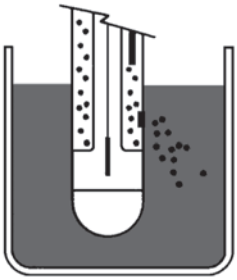


Figure 14. Électrode avec diaphragme céramique.

Bien que ce type de jonction liquide soit le plus courant à cause de sa simplicité d'emploi, il présente un inconvénient majeur. En raison de sa structure poreuse les échantillons peuvent facilement restés emprisonnés dans le diaphragme, notamment s'ils sont visqueux ou s'il s'agit d'une suspension.
Parfois la prudence s'impose également avec des échantillons en solution aqueuse, par exemple ceux à forte teneur en protéines, car ces dernières peuvent précipiter dans les pores du diaphragme si elles entrent en contact avec l'électrolyte de référence qui est souvent du KCl. Cette réaction colmate les pores par des débris de protéines et rend l'électrode inutilisable. La mesure est impossible si l'électrolyte ne peut suinter librement, car le potentiel de référence n'est plus stable.
Le même problème peut également se présenter si l'électrolyte interne réagit avec la solution échantillon lorsque les deux se rencontrent au niveau du diaphragme. Cette réaction peut entraîner un précipité et colmater le diaphragme. Par exemple, si l'électrolyte de KCl saturé en AgCl sert pour des échantillons contenant des sulfures, l'argent réagit avec les sulfures pour former du Ag_2S qui colmate le diaphragme céramique.

b) Manchon

Le diaphragme céramique a ses limites et ne convient pas aux échantillons difficiles à mesurer. D'autres types de jonction liquide ont par conséquent été développés pour faciliter la mesure de ces échantillons. Les problèmes que le diaphragme céramique rencontre avec les échantillons visqueux ou les suspensions peuvent être résolus par une jonction plus grande, moins facile à colmater et aisément nettoyable.
Un exemple d'une telle jonction est celle à manchon. Cette jonction liquide est réalisée par une partie rodée sur la tige de l'électrode sur laquelle repose un manchon amovible en matière synthétique. L'électrolyte sort de l'électrode par un orifice recouvert par le manchon en verre rodé ou en plastique. Le manchon peut être appliqué plus ou moins fermement sur la partie rodée de la tige pour régler le flux d'électrolyte hors du demi-élément de référence. La figure 15 montre une jonction liquide à manchon. L'électrode METTLER TOLEDO **InLab®Science** est un exemple d'électrode à manchon.
L'avantage de cette jonction liquide est que le flux d'électrolyte est plus intense qu'avec un diaphragme céramique, ce qui est avantageux pour certains échantillons notamment ceux déficitaires en ions. Le nettoyage

est également très facile car le manchon peut être complètement soulevé et tous les polluants peuvent être éliminés par de l'eau déminéralisée ou un tissu (à condition de ne pas toucher la membrane de verre). Ce flux d'électrolyte plus intense rend, dans une certaine mesure, la jonction liquide autonettoyante.

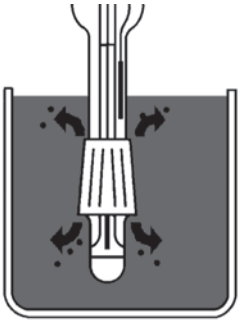


Figure 15. Dessin d'une électrode à manchon.

Ce type de jonction liquide est principalement utilisé dans les domaines où un flux suffisant d'électrolyte et une jonction liquide résistante au colmatage sont requis pour obtenir des mesures de pH exacts.
Le flux rapide d'ions est particulièrement utile dans les milieux dont la concentration ionique est de quelques mmol ou plus faible encore. Ces milieux sont considérés comme exempts d'ions ou déficitaires en ions et présentent une faible conductivité. D'où une résistance plus élevée à la jonction liquide qui entraîne des problèmes de contact entre l'électrolyte de référence et la solution de mesure et donc un signal très instable. Ce problème est résolu par une jonction liquide à rodage circulaire établissant un contact optimal entre l'électrolyte de référence et la solution de mesure. Les milieux déficitaires en ions sont également difficiles à mesurer, mais cet exemple sera traité plus loin dans ce chapitre.
Le fait que la jonction liquide soit plus facile à nettoyer et plus résistante au colmatage est précieux pour les échantillons très visqueux comme l'huile, les suspensions et émulsions, par exemple le lait. L'électrode est utilisable plus longtemps sans nettoyage, et ce dernier est plus facile.
La plus grande surface de la jonction liquide est également avantageuse pour les échantillons d'huile, car elle résout le problème de la faible concentration ionique caractérisant ces échantillons.

c) Jonctions liquides ouvertes

Le troisième type de jonction liquide est celui du trou. L'électrolyte de référence est complètement exposé vers l'extérieur et est ainsi en contact direct avec la solution échantillon. Ceci n'est possible que moyennant un électrolyte de référence solide polymère. La figure ci-dessous présente un dessin schématique de ce type de jonction liquide.

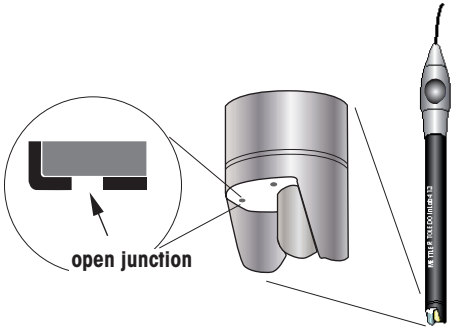


Figure 16. Exemple d'électrode à trou.

Le grand avantage de cette jonction liquide est d'être ouverte et d'être peut susceptible de se colmater. Les jonctions ouvertes donnent constamment de bonnes mesures, même avec des échantillons très polluants. Le désavantage de l'électrolyte de référence solide polymère est son temps de réponse plus long et le faible flux d'électrolyte. Pour obtenir des mesures stables les échantillons doivent donc présenter une concentration ionique suffisante. Ces électrodes conviennent néanmoins à la plupart des échantillons et sont très robustes.

2.2. Systèmes de référence et électrolytes

De tous les systèmes de référence possibles développés pour les demi-éléments de référence seuls quelques uns ont une signification pratique. Ce sont les systèmes argent/chlorure d'argent, iode/iodure et mercure/calomel, ainsi que quelques variantes de ces systèmes. Des considérations environnementales font que l'électrode au mercure n'est cependant plus guère employée à grande échelle. Nous ne considérerons ici que le système de référence argent/chlorure d'argent qui est le plus important. Le potentiel du système de référence est défini par l'électrolyte de référence et le demi-élément de référence (argent/chlorure d'argent). Ce dernier consiste habituellement en un fil revêtu de Ag/AgCl. Dans cette

version, il est important que l'électrolyte de référence présente une très haute concentration en AgCl (saturé) afin que le fil ne soit pas dénudé de son Ag/AgCl. Si ceci devait arriver, l'élément de référence cesserait de fonctionner.
Ce type d'élément de référence a récemment été amélioré par le développement de l'élément de référence ARGENTHAL™. Cet élément consiste en un petit réservoir rempli de particules de AgCl qui fournissent les ions argent pour la réaction chimique sur le fil de dérivation. Ce réservoir contient suffisamment de AgCl pour toute la durée de vie de l'électrode.

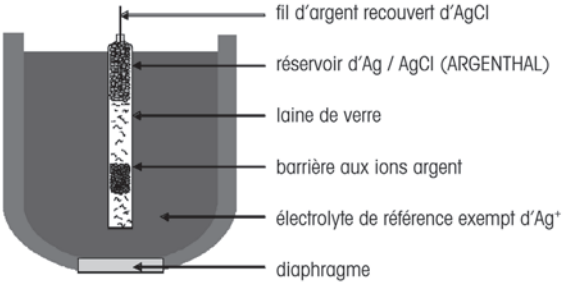


Figure 16. Dessin schématique du système de référence ARGENTHAL™.

L'électrolyte de référence utilisé dans une électrode dépend beaucoup du système de référence et du type d'échantillon. Alors que le système de référence peut être un fil d'argent classique ou ARGENTHAL™, l'échantillon peut être de deux types, à matrice aqueuse ou non aqueuse.
Pour les deux solutions, aqueuse et non aqueuse il est important que l'électrolyte de référence contienne beaucoup d'ions afin que le système de référence fonctionne bien. Idéalement, les sels servant à fournir ces ions dans l'électrolyte de référence sont très solubles dans le solvant, de pH neutre (de façon à ne pas influencer la mesure en s'écoulant hors de l'électrode) et ne précipitent pas en réagissant avec d'autres ions présents dans l'échantillon ou le tampon. KCl remplit le mieux ces conditions pour les solutions aqueuses, et LiCl convient le mieux pour les solutions non aqueuses.
Le système de référence classique Ag/AgCl requiert la présence d'un électrolyte saturé en AgCl de sorte que le fil de dérivation ne se dénude pas de son AgCl. L'électrolyte de référence est par conséquent une solution 3 mol/L KCl saturée en AgCl. Le désavantage de cet électrolyte est que

les ions argent peuvent réagir avec l'échantillon en formant un précipité insoluble susceptible de colmater la jonction liquide.
Le système de référence ARGENTHAL™ présente un réservoir contenant des granules de AgCl garantissant une constante disponibilité de AgCl. Ce réservoir contient suffisamment de AgCl pour toute la durée de vie de l'électrode. Ce système ARGENTHAL™ est généralement accompagné d'une barrière aux ions argent empêchant ces ions de pénétrer dans l'électrolyte. L'avantage du système de référence ARGENTHAL™ est de pouvoir utiliser l'électrolyte de référence standard 3 mol/L KCl plutôt que la solution 3 mol/L KCl saturée en AgCl. En effet, grâce à la barrière aux ions argent il n'y a pas d'ions Ag^+ libres dans l'électrolyte susceptibles de former un précipité par réaction avec l'échantillon.
Une séparation de phases à la surface de contact entre électrolyte et solution de mesure au niveau de la jonction liquide peut entraîner un signal instable. C'est pourquoi de l'eau déminéralisée sert de solvant pour l'électrolyte de référence dans le cas d'échantillons aqueux, tandis que pour les systèmes non aqueux le solvant utilisé est de l'éthanol ou de l'acide acétique.
Un bref aperçu des combinaisons possibles « système de référence/électrolyte » est donné par le tableau suivant :

Electrolyte pour échantillons aqueux		**Electrolyte pour échantillons non aqueux**
ARGENTHAL™	**classique**	**ARGENTHAL™**
3 mol/L KCl + H2O	3 mol/L KCl + AgCl + H_2O	LiCl + éthanol/ LiCl + acide acétique

Figure 18. Aperçu des électrolytes de référence à employer.

En plus des électrolytes liquides cités il existe également des électrolytes gélifiés et solides en polymère. Les électrodes contenant ces électrolytes ne peuvent être rechargées.
Le temps de réponse de l'électrode dépend beaucoup du type d'électrolyte employé. Les électrodes à électrolyte liquide ont une réponse très rapide et donnent les résultats les plus exacts. Les électrodes à électrolyte gélifié ou polymère solide ont une réponse plus lente, mais ne requièrent pas d'entretien.

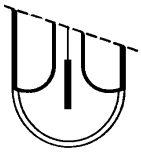
2.3. Types de membrane de verre et de formes de membrane

La membrane de verre d'une électrode de pH peut présenter différentes formes et propriétés en fonction de l'application à laquelle l'électrode est destinée. Les critères servant au choix sont la consistance de l'échantillon, son volume, sa température, sa concentration en ions et la plage de mesure requise.

La forme de la membrane est la caractéristique la plus évidente. La figure 19 présente différentes formes de membranes ainsi que leurs propriétés et usages proposés.

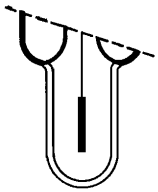
Sphérique

Pour échantillons à basse température: résistante à la contraction



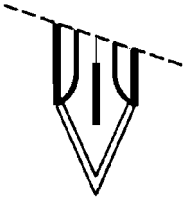
Hémisphérique

Petits volumes d'échantillon : membrane de pH uniquement à la base



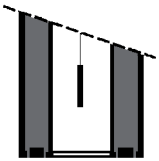
Cylindrique

Membrane très sensible : grande surface, faible résistance



Pointe

Pour semi-solides et solides : pénètre facilement dans l'échantillon



Plate

Pour surfaces et échantillons sous forme de goutte : très petite surface de contact de la membrane

Micro

Echantillons dans des tubes à essais : électrode à tige très fine

Figure 19. Différentes formes de membrane de verre.

La membrane de verre joue également un rôle important pour les propriétés de mesure de l'électrode. Le tableau suivant donne un aperçu des divers types de verre de membrane.

Type de verre de membrane	Propriétés / échantillons
HA – verre très alcalin	pour hautes températures et pH élevés : très faible erreur alcaline
LoT – verre basse température	pour basses températures et faibles concentrations ioniques: verre de faible résistance
A41	pour hautes températures ; résistant aux produits chimiques
U – verre universel	pour applications standard
HF – verre résistant à l'acide fluorhydrique	pour échantillons contenant de l'acide fluorhydrique (jusqu'à 1g/L)
Na – verre sensible au sodium	seulement employé pour les électrodes spécifiques du sodium : verre spécifique du sodium

L'électrode à membrane de verre HF résiste mieux aux solutions d'acide fluorhydrique que les électrodes de pH standard. Au-delà d'une certaine concentration (> 1 g/L) et à un pH inférieur à 5 l'acide fluorhydrique attaque le verre et empêche la formation d'une couche de gel à la surface du verre de membrane standard. Ceci se traduit par des mesures instables et une durée de vie raccourcie de l'électrode.
En cas de concentration plus élevée d'acide fluorhydrique il faut employer une électrode d'antimoine, par exemple Sb850-SC[1], avec une électrode de référence spéciale (p.ex. DX202-SC[2]).

2.4. Electrodes de pH pour applications particulières

Après avoir évoqué les différents types de jonction liquide, d'électrolytes et de membranes des électrodes de pH, considérons ce que cela signifie pour la mesure du pH dans différents systèmes.

Echantillons faciles

Une électrode de pH simple suffit aux mesures de routine dans les laboratoires de chimie où de nombreuses solutions aqueuses sont mesurées. L'avantage d'une électrode de pH simple est d'être facile à utiliser et qu'elle est également très robuste. Ces électrodes sont généralement en

[1] L'électrode Sb850-SC METTLER TOLEDO est un demi-élément antimoine, 59904435
[2] L'électrode DX202-SC METTLER TOLEDO est une électrode de référence en plastique, 51109295

verre et ont un diaphragme céramique. Elles sont rechargeables, c'est-à-dire qu'on peut remplacer l'électrolyte et donc la nettoyer et en augmenter ainsi la durée de vie. Une électrode de choix pour ces mesures simples de laboratoire est **InLab®Routine**, avec ou sans capteur de température. **InLab®Routine Pro** possède un capteur de température intégré pour le contrôle et la compensation automatiques de température en cours de mesure.

Echantillons polluants

La mesure du pH d'échantillons polluants peut être délicate parce que les contaminations peuvent empêcher des mesures correctes, par exemple dans la mesure de l'acidité de sols, le contrôle qualité de produits alimentaires (p.ex. potages) ou des systèmes chimiques colloïdaux. En utilisant une électrode de pH à diaphragme céramique le risque de colmatage serait très grand avec de tels échantillons. Il vaut alors mieux utiliser une électrode de pH à jonction liquide ouverte telle que **InLab®Expert** contenant un électrolyte de référence solide polymère. Cette électrode présente un trou dans sa tige, qui permet le contact direct entre l'électrolyte et l'échantillon. En vue de la compensation de température en cours de mesure il est possible d'utiliser une électrode avec capteur de température intégré telle que **InLab®Expert Pro**.

Emulsions

Une autre classe d'échantillons requérant un soin particulier pour les mesures de pH sont les émulsions, les dispersions d'huile dans l'eau, le lait et d'autres produits laitiers. Ces échantillons peuvent également colmater la jonction liquide des électrodes de pH, la phase dispersée s'accumulant sur la jonction liquide. Les particules de l'émulsion étant très fines il faut mesurer avec une jonction liquide ouverte. Les électrodes à polymère solide ayant un temps de réponse relativement long par rapport à celles à électrolyte liquide, il est préférable de mesurer les émulsions avec des électrodes à manchon. La jonction liquide recouverte d'un manchon est peu susceptible de se colmater et présente une grande surface de contact avec l'échantillon. Si elle devait malgré tout être colmatée, elle peut être facilement nettoyée en soulevant le manchon.
InLab®Science est un exemple d'une telle électrode, ou encore **InLab®Science Pro** avec capteur de température intégré. Les électrodes à jonction liquide recouverte par un manchon ont une grande surface

de contact entre l'électrolyte de référence et la solution échantillon et conviennent par conséquent aux échantillons donnant un signal instable.

Echantillons solides ou semi-solides

Les électrodes de pH standard sont généralement trop fragiles pour résister à la pression de pénétration dans un échantillon solide; une électrode spéciale est alors requise. La forme de la membrane est également importante car elle doit assurer un large contact avec l'échantillon, même si l'électrode est engagée avec force dans l'échantillon.
L'électrode METTLER TOLEDO la mieux adaptée à ces applications est **InLab®Solids** ou **InLab®Solids Pro**. La forme en pointe de la membrane assure à la fois la pénétration dans l'échantillon et des mesures exactes. **InLab®Solids** présente également une jonction liquide ouverte qui prévient le colmatage par des échantillons solides ou semi-solides. Cette électrode sert typiquement pour le contrôle qualité ou le contrôle de production de fromage et de viande.

Echantillons plats et très petits

Il faut parfois mesurer le pH d'échantillons dont le volume est si petit qu'il ne recouvre pas la pointe d'une électrode de pH. Dans ce cas il n'y a qu'une solution, à savoir l'électrode de pH plate. Cette électrode peut mesurer le pH en surface.
Parmi les applications de ce type d'électrode figure la détermination du pH de la peau (lors d'examens médicaux) et du pH du papier (requis par la fabrication de papier spécial pour l'archivage de documents importants).
Il existe beaucoup d'autres applications où de très petits volumes d'échantillon sont disponibles pour la détermination du pH, par exemple d'une goutte de sang. Dans ce cas l'électrode de pH plate est placée directement sur la goutte de sang, étalant ainsi l'échantillon sur la surface de la membrane plate. D'autres applications concernent les produits chimiques très coûteux disponibles en très petite quantité seulement.
L'électrode METTLER TOLEDO la mieux appropriée à cette fin est **InLab®Surface**.

Petits récipients et échantillons

Certaines applications demandent une électrode de pH se contentant de petits volumes d'échantillon ou capable de mesurer dans un petit

récipient, par exemple dans des tubes à essais, des tubes Eppendorf ou d'étroits tubes de RMN. De tels récipients, avec de petits volumes d'échantillon, requièrent généralement une électrode de pH petite et fine capable d'atteindre l'échantillon. Un bon exemple d'une électrode ayant ces caractéristiques est **InLab®Micro (Pro)**.

InLab®Power (Pro)
Un type d'électrode relativement nouveau et d'emploi universel est **InLab®Power (Pro)**. Cette électrode a été conçue avec un électrolyte interne sous pression, ce qui a l'avantage d'empêcher l'échantillon de pénétrer dans l'électrode quels que soient l'échantillon ou l'application. Les mesures sont ainsi à la fois fiables et rapides, car le flux d'électrolyte est toujours suffisant pour assurer des mesures stables. Cette électrode convient aux aliments visqueux (p. ex.confitures) ou aux produits cosmétiques (p.ex. pour la teinte des cheveux).

2.5. Maintenance des électrodes

Une maintenance régulière est importante pour prolonger la durée de vie de toute électrode de pH. Les électrodes à électrolyte liquide requièrent de refaire l'appoint d'électrolyte lorsque son niveau risque de tomber sous celui de la solution échantillon ; ceci afin d'empêcher un reflux d'échantillon dans l'électrode. L'électrolyte de référence doit également être remplacé périodiquement, par exemple une fois par mois. L'électrolyte reste ainsi frais et ne forme de cristaux pas malgré l'évaporation progressive à travers l'orifice de remplissage ouvert en cours de mesure.
Il faut veiller à l'absence de bulles à l'intérieur de l'électrode, notamment près de la jonction liquide, sinon les mesures seraient instables. Pour éliminer d'éventuelles bulles, secouer légèrement l'électrode en position verticale à la manière d'un thermomètre médical.

2.6. Conservation des électrodes

Les électrodes doivent toujours être conservées dans des solutions aqueuses riches en ions. La couche de gel sensible au pH, qui se forme sur la membrane de verre, reste ainsi hydratée et riche en ions. Ceci est indispensable pour que la membrane réagisse de façon fiable au pH de l'échantillon.

Courte durée
Entre les mesures ou si l'électrode reste inutilisée pendant de courtes périodes, il est préférable de la conserver dans un support contenant de

sa solution d'électrolyte interne (p.ex. 3 mol/L KCl), ou dans un tampon pH 4 ou pH 7. Vérifier que le niveau de solution dans le récipient est inférieur à celui de la solution remplissant l'électrode.

Longue durée

Pour une conservation de longue durée le capuchon humidificateur de l'électrode doit être rempli de solution d'électrolyte interne, de tampon pH 4 ou de 0.1 mol/L HCl. Vérifier que l'orifice de remplissage des électrodes de référence et combinées est fermé. Ceci afin d'éviter la perte d'électrolyte par évaporation qui pourrait entraîner la formation de cristaux dans l'électrode et la jonction liquide.
Ne jamais conserver l'électrode à sec ou dans l'eau distillée sous peine d'altérer la membrane de verre sensible au pH et d'abréger la durée de vie de l'électrode.
Bien qu'une électrode mal conservée puisse être régénérée, l'observation de ces recommandations permet de toujours disposer d'une électrode prête à l'emploi.

Capteurs de température

Rincer les capteurs de température après l'emploi et les conserver au sec dans l'emballage d'origine afin de prévenir tout dommage.

2.7. Nettoyage des électrodes

Pour nettoyer l'électrode, la rincer avec de l'eau déminéralisée après chaque mesure, mais ne jamais l'essuyer avec un mouchoir de papier. La surface rugueuse du mouchoir de papier raye et endommage la membrane de verre sensible au pH en enlevant la couche de gel et en chargeant l'électrode d'électricité statique. Cette charge électrostatique rend le signal de mesure très instable.
Des procédés de nettoyage spéciaux peuvent être requis après contamination par certains échantillons. Ils sont décrits en détail ci-après.

Colmatage par le sulfure d'argent (Ag_2S)

Si l'électrolyte de référence contient des ions argent et si l'un échantillon contient des sulfures, la jonction liquide sera contaminée par un précipité de sulfure d'argent. Pour la nettoyer utiliser une solution à 8 % de thiourée dans 0.1 mol/L HCl[3].

[3] Cette solution de thiourée peut être commandée chez METTLER TOLEDO (51340070)

Colmatage par le chlorure d'argent (AgCl)
Les ions argent de l'électrolyte de référence peuvent également réagir avec des échantillons contenant des chlorures et précipiter du AgCl. Ce précipité peut être éliminé en trempant l'électrode dans une solution concentrée d'ammoniaque.

Colmatage par des protéines
Une jonction liquide colmatée par des protéines peut parfois être nettoyée en immergeant l'électrode pendant plusieurs heures dans une solution de pepsine/HCl (5 % pepsine dans 0.1 mol/L HCl)[4].

Autres colmatages
Si la jonction liquide est colmatée par d'autres contaminants, essayer de nettoyer l'électrode dans un bain à ultrasons avec de l'eau ou une solution de 0.1 mol/L HCl.

2.8. Durée de vie et régénération des électrodes

Même les électrodes bien entretenues et correctement conservées peuvent à la longue se dégrader. Dans ce cas il est possible de régénérer la membrane de verre sensible au pH et de rétablir les anciennes performances de l'électrode en utilisant une solution de régénération de bifluorure d'ammonium. Cette solution de régénération à base d'acide fluorhydrique très dilué ronge une très fine couche de la membrane de verre et fait ainsi affleurer une surface fraîche.
En utilisant cette solution de régénération, ne pas laisser l'électrode plus de 1 – 2 minutes dans la solution, sinon la membrane de verre sera complètement rongée en rendant l'électrode inutilisable.
La durée de vie d'une électrode de pH correctement entretenue et conservée est d'environ un à trois ans. Les hautes températures et des mesures à des pH extrêmes comptent au nombre des facteurs qui réduisent la durée de vie d'une électrode.

[4] Cette solution de pepsine peut être commandée chez METTLER TOLEDO (51340070)

2.9. Informations complémentaires

Pour de plus amples informations et les tous nouveaux produits, prière de consulter les pages Internet METTLER TOLEDO :

Choix d'électrodes et guide de spécifications :
www.mt.com/electrodes
www.mt.com/electrode-guide

pH-mètres :
www.mt.com/pH

3. Guide de dépannage pour les mesures de pH

Les problèmes rencontrés en cours de mesure de pH peuvent avoir différentes causes ; le pH-mètre, le câble, l'électrode, les solutions tampons, la température de mesure et l'échantillon (application). Il convient de porter l'attention sur les symptômes, car ils permettent de remonter à la source du défaut. Le tableau suivant donne un aperçu des symptômes et de leurs causes :

Signal trop fort ou trop faible ou sortant de l'échelle «---»	Vérifier le pH-mètre, le câble, l'électrode, l'étalonnage et la température de l'échantillon
Signal invariable	Vérifier le pH-mètre, le câble et l'électrode
Réponse lente	Vérifier l'électrode et l'échantillon/application
Zéro élevé après étalonnage	Vérifier l'électrode, les solutions tampons et l'étalonnage
Faible pente après étalonnage	Vérifier l'électrode, les solutions tampons et l'étalonnage
Erreur d'étalonnage	Vérifier le pH-mètre, le câble, l'électrode, les solutions tampons et l'étalonnage
Dérive du signal	Vérifier l'électrode et l'échantillon/application

3.1. Vérifier le pH-mètre et le câble

Les symptômes couramment liés aux problèmes de pH-mètre ou de câble sont un signal hors échelle, invariable ou absent.
Pour voir si le problème provient du pH-mètre ou du câble, suivre les étapes décrites ci-après :

Etape 1 : Vérifier que le pH-mètre se met en marche. Si non, remplacer la pile ou vérifier l'alimentation.

Etape 2 : Régler l'appareil sur mode mV. Vérifier le potentiel avec une pince de court-circuit : le signal doit être 0 mV (± la précision de l'appareil). Si non, vérifier si l'appareil est bien relié à la terre ou à la prise murale.

Etape 3 : Utiliser un simulateur de pH et vérifier le signal mV à pH 4.01, 7.00 et 10.00. Les signaux doivent respectivement être d'environ +180 mV, 0 mV et –180 mV. Si ces valeurs ne sont pas obtenues, une réparation ou un réglage en usine sont requis.

Etape 4 : Vérifier toutes les connexions. Si le câble d'électrode est détachable, le vérifier en le remplaçant par un câble identique. En cas de câble d'électrode fixe, vérifier si le signal varie en pliant le câble.
Si ces contrôles montrent que le problème est lié au pH-mètre ou au câble, s'adresser à l'agence locale.

3.2. Vérifier la température d'échantillon et l'application

Les symptômes typiques de problèmes liés à l'application sont la dérive du signal, une réponse lente de l'électrode et un nombre inhabituel de pannes d'électrode. Les contrôles suivants permettent de constater si le problème est lié à l'échantillon :

Etape 1 : Mesurer un tampon frais pH 4.01 ou pH 7.00 à température ambiante constante et vérifier le temps de réponse de l'électrode. Plonger ensuite l'électrode dans un autre tampon de pH différent et attendre 30 secondes. Noter le potentiel et attendre de nouveau 30 secondes. Le potentiel ne doit pas varier de ± 2mV, ni dériver dans une direction ou l'autre.

Etape 2 : Vérifier que la température de l'échantillon est constante durant la mesure. Le pH étant dépendant de la température (voir également au chapitre 4.6), le signal dérive tant que l'échantillon n'a pas atteint une température constante.

Etape 3 : S'assurer que l'électrode utilisée est optimale pour votre application (voir chapitre 2.4 ou consulter notre guide de sélection d'électrode sous www.electrodes.net). L'exemple suivant est un problème d'application typique facile à résoudre en utilisant une autre électrode:

- Dans des solutions déficitaires en ions, comme l'eau distillée, les électrodes répondent plus lentement et le signal a tendance à dériver. Le signal peut mettre trois à quatre minutes pour se stabiliser.

➪ Utiliser une électrode ayant un flux d'électrolyte plus élevé comme **InLab®Science**.

3.3. Vérifier les tampons et l'étalonnage

Les problèmes lies aux tampons se traduisent souvent par des résultats inexacts (supérieurs ou inférieurs à ceux escomptés) ou l'impossibilité d'effectuer l'étalonnage à 2 points. Les cinq étapes suivantes aident à savoir si le problème est lié aux solutions tampons :

Etape 1 : Utiliser des tampons frais. Entamer un flacon de tampon neuf afin d'éliminer l'éventualité d'un tampon contaminé.

Etape 2 : Vérifier la date d'expiration de la solution tampon.

Etape 3 : Vérifier que le jeu de tampons utilisé est correct. Sur les pH-

mètres METTLER TOLEDO plusieurs groupes de tampons peuvent être choisis (voir également le chapitre 5.1).

Etape 4 : Vérifier que les tampons sont utilisés dans le bon ordre pour l'étalonnage. Les pH-mètres METTLER TOLEDO ont une détection automatique de tampon permettant l'étalonnage dans un ordre quelconque, mais d'autres pH-mètres requièrent un ordre prédéfini pour l'étalonnage.

Etape 5 : Vérifier que le pH de l'échantillon se situe dans la plage d'étalonnage. Chaque tampon de pH a une certaine tolérance (p.ex. ± 0.02 pH), de sorte qu'une mesure en-dehors de la plage d'étalonnage entraîne une incertitude de mesure supérieure à la tolérance indiquée pour la solution tampon. Le schéma suivant illustre graphiquement ce phénomène.

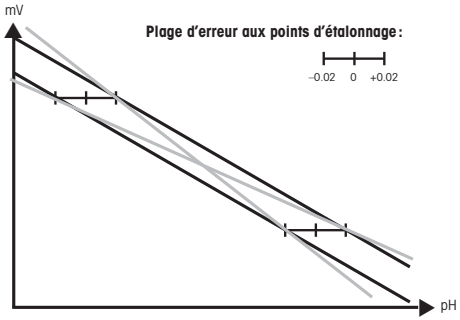


Figure 20. Incertitude de mesure à l'intérieur et à l'extérieur de la plage d'étalonnage. Le graphique montre que, en-dehors de la plage d'étalonnage, l'inexactitude augmente avec la distance à la plage d'étalonnage (lignes grises). A l'intérieur de la plage d'étalonnage l'inexactitude reste dans les limites définies pour le tampon, de 0.02 unités de pH (lignes noires).

Quelques conseils pour l'utilisation des tampons

- Toujours conserver les solutions tampons dans des flacons bien fermés; utiliser immédiatement et une fois seulement le tampon prélevé.
- Eviter toute contamination du flacon de solution tampon.
- Conserver le tampon d'étalonnage à température ambiante normale.
- Ne pas exposer les flacons de solution tampon au rayonnement direct du soleil.
- Ne jamais utiliser un tampon d'étalonnage dont la date d'expiration est dépassée ou qui pourrait être contaminé.

3.4. Vérifier l'électrode

Plusieurs symptômes peuvent signaler un défaut d'électrode: réponse fausse ou lente, signal bruité et/ou instable, signal hors échelle, signal invariable et impossibilité d'effectuer un étalonnage à plusieurs points.

Etape 1: Vérifier le signal mV. Toujours utiliser du tampon frais pour ce test.

- Vérifier le potentiel de zéro en commutant sur mode mV et en plongeant l'électrode de pH dans un tampon pH 7.00. Il faut lire 0 mV ± 30 mV avec un système de référence Ag/AgCl (ARGENTHAL™).
- Plonger l'électrode dans un tampon pH 4.01 ou pH 10.00, le pH-mètre doit alors indiquer au moins ±150 mV par rapport au potentiel zéro.

Etape 2: Vérifier l'électrolyte

- Vérifier que l'électrode contient suffisamment d'électrolyte de référence (ne s'applique pas aux électrodes remplies de gel). Le niveau d'électrolyte doit dépasser les éléments internes ainsi que le niveau de la solution échantillon ou de conservation.
- Vérifier que l'orifice de remplissage d'électrolyte (orifice latéral) des électrodes remplies de liquide est ouvert pendant la mesure. Ceci est indispensable pour assurer le contact entre l'échantillon et le système de référence.
- Examiner visuellement l'intérieur de l'électrode. En cas de précipités, remplacer l'électrolyte. Les cristaux d'électrolyte à l'intérieur et les dépôts de sel à l'extérieur de l'électrode peuvent être éliminés avec de l'eau distillée.
- Vérifier que l'électrode est remplie avec la solution correcte d'électrolyte de référence et remplacer périodiquement l'électrolyte: vider la chambre de référence, la rincer à l'eau déminéralisée et la remplir de solution électrolyte neuve.

Etape 3: Vérifier la jonction liquide.

- Vérifier l'absence de colmatage et de décoloration de la jonction liquide. En cas de colmatage et si l'électrode présente un diaphragme céramique amovible, remplacer le diaphragme en observant les instructions du manuel.
- Si le manchon est grippé, tremper l'électrode pendant quelques minutes dans de l'électrolyte de référence chauffé (50 °C – 60 °C) jusqu'à ce que l'électrolyte de référence s'écoule librement.
- Vérifier l'absence de bulle derrière la jonction liquide.

- Immerger pendant la nuit la jonction liquide de l'électrode dans du tampon pH 4.
- La substance colmatant la jonction liquide requiert parfois une intervention plus spécifique. Dans ce cas il est important de connaître l'origine du colmatage, de façon à pouvoir choisir le solvant le mieux approprié pour y remédier :
  - colmatage par AgCl : utiliser une solution concentrée d'ammoniaque
  - colmatage par Ag_2S : utiliser 8 % de thiourée dans 0.1 mol/L HCl
  - colmatage par des protéines : utiliser 5 % de pepsine dans 0.1 mol/L HCl
  - en cas d'autres contaminations, nettoyer l'électrode et sa jonction liquide dans un bain à ultrasons avec 0.1 mol/L HCl

Après chacune de ces opérations de nettoyage, il faut effectuer un nouvel étalonnage.

Etape 4: Vérifier la membrane :

- Vérifier si la membrane est endommagée, contaminée ou déshydratée. Dégraisser la membrane en la rinçant à l'éthanol, à l'acétone ou une solution de savon. Réhydrater ensuite la membrane en l'immergeant dans une solution acide (p.ex. 0.1 mol/L HCl).
- Si des échantillons contenant des protéines ont été mesurés, éliminer les dépôts de protéines en trempant le bulbe dans une solution de 5 % de pepsine dans 0.1 mol/L HCl[5)].
- Si toutes les étapes précédentes échouent, essayer de régénérer la membrane pendant 1 à 2 minutes dans une solution de réactivation contenant NH_4HF_2[6)]. Ceci ne doit être fait qu'en dernier ressort et pas plus longtemps qu'indiqué, car cette solution ronge progressivement la membrane.

Etape 5: Vérifier l'âge de l'électrode.

- L'âge d'une électrode METTLER TOLEDO peut être tiré du numéro de série. Le premier chiffre indique l'année, les deux suivants la semaine de fabrication. Une électrode trop vieille ou usée doit être remplacée.

La plupart des problèmes rencontrés en cours de mesure du pH proviennent de l'électrode ou de l'échantillon. Afin de les exclure comme source du problème, effectuer tous les tests avec des solutions tampons neuves à température ambiante.

---

5) Cette solution peut être commandée chez METTLER TOLEDO sous la référence 51340068

6) Cette solution peut être commandée chez METTLER TOLEDO sous la référence 51340073

Si l'électrode est reconnue défectueuse, il faut savoir que la raison initiale du problème peut malgré tout provenir de l'échantillon, qui a pu endommager l'électrode. Un autre type d'électrode peut être requis à l'avenir afin de prolonger la durée de vie de l'électrode (voir chapitre 2). Chaque électrode a cependant une certaine durée de vie ; selon l'application, la température des échantillons et le soin apporté à l'électrode, elle peut aller de quelques heures à plusieurs années.
Pour un supplément d'aide de dépannage pH, consulter www.electrodes.net

4. Théorie détaillée du pH

Les aspects pratiques de la mesure du pH ont été traités dans les chapitres précédents. Ce chapitre traite principalement des bases théoriques de la mesure du pH et s'adresse aux lecteurs qui désirent mieux comprendre la théorie du pH. Après la présentation de la théorie de base du pH, la théorie des capteurs sera évoquée, puis quelques sujets particuliers.

4.1. Définition du pH

Selon Sørensen le pH est défini comme étant le logarithme négatif de la concentration en ions H_3O^+ :

$$pH = -log\,[H_3O^+]$$

Cette équation montre que, lorsque la concentration en ions H_3O^+ change d'un facteur dix, le pH change d'une unité. Ceci illustre bien l'importance de pouvoir mesurer des variations, même faibles, du pH d'un échantillon. La théorie du pH est souvent décrite comme établissant la relation entre la concentration en ions H^+ avec le pH, bien que l'ion auquel il faut se référer soit en fait l'ion ion hydronium (H_3O^+) (ou oxonium selon la dénomination officielle IUPAC) :

$$H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+$$

Les acides et bases ne sont pas seuls à se dissocier pour former des ions hydronium ou hydroxyle, l'eau pure se dissocie elle aussi en formant ces ions :

$$2\,H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

K_w est la constante de dissociation de cette réaction encore appelée produit ionique de l'eau :

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}\ mol/L\ (25\ ºC)$$

L'équation de Kw montre que la solution est neutre pour des quantités égales de H_3O^+ et de OH^-. Or c'est le cas lorsque la concentration de $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ est de 10^{-7} mol/L, soit à pH 7. Lorsque la concentration en ions H_3O^+ est plus élevée, le pH se trouve dans la plage acide de l'échelle de pH, par exemple une concentration en H_3O^+ de 10^{-3} mol/L (et donc en $[OH^-] = 10^{-11}$ mol/L) donne un pH de 3.
Afin de pouvoir mesurer cette valeur dans une solution échantillon il faut savoir comment les capteurs de pH réagissent à la concentration d'acide dans la solution. Nous y reviendrons plus loin dans ce chapitre.

4.2. Corrélation entre concentration et activité

Jusqu'ici seule la concentration en acide ou en base a été considérée comme facteur déterminant le pH. Mais, ce qu'un capteur de pH mesure effectivement, c'est l'activité des ions hydronium dans la solution. C'est uniquement par souci de simplicité que la concentration est utilisée à la place de l'activité. Dans de nombreuses conditions, la concentration est une bonne approximation de l'activité.
L'activité de l'ion hydrogène (a_{H^+}) est définie par la concentration en ions hydrogène et le coefficient d'activité (γ_{H^+}). Dans ce cas la concentration est souvent exprimée en molalité (b = mol/kg solvant) et non en molarité (c = mol/L solution), car la molalité est d'une définition moins ambiguë. L'activité s'exprime alors :

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

Dans les solutions diluées on peut faire l'approximation $a_{H^+} = b_{H^+}$.
La constante d'activité n'est pas une constante universelle; sa valeur dépend de divers facteurs dont la température (T), la force ionique totale (I), la constante diélectrique, la charge de l'ion (z), la taille des ions (en Angström Å) et la masse volumique (d) du milieu.
Activité et concentration diffèrent par deux effets principaux. Ce sont l'effet salin et l'effet de milieu.
L'influence de sels présents dans la solution dont on mesure le pH est appelé effet salin. Il est représenté par le symbole

$$\gamma^x_{H^+}$$

et se définit par:

$$log\gamma^x_{H^+} = \frac{-0.5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 3 \cdot \sqrt{I}}$$

Dans cette équation I est le symbole de la force ionique totale $\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$

En admettant que l'anion et l'ion hydrogène sont tous deux monovalents, zi est égal à 1et la force ionique totale I est déterminée par la molalité. L'influence de l'effet salin sur le coefficient d'activité pour différentes concentrations ioniques est donnée par le tableau suivant.

Molalité	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Coefficient d'activité	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

Figure 21. Tableau illustrant l'effet salin sur la relation activité molalité.

La comparaison d'une mesure du pH d'une solution 0.01 mol/L HCl, en présence ou en l'absence de sel, montre les résultats suivants :

Solution 0.01 mol/L HCl :	Solution 0.01 mol/L HCl avec 0.09 mol/L KCl :
$pH = -log\,(b_{H^+} \cdot \gamma^x_{H^+})$ $= -log(0.01 \times 0.915)$ $= -log(9.15 \times 10^{-3})$ $= 2.04$	$pH = -log\,(b_{H^+} \cdot \gamma^x_{H^+})$ $= -log(0.01 \times 0.829)$ $= -log(0.829 \times 10^{-3})$ $= 2.08$

Cet exemple montre que le pH augmente de 0.04 unités (l'activité de H^+ diminue) dans des solutions de plus grande force ionique. Ceci explique pourquoi des solutions de même concentration en acide peuvent présenter des pH différents lorsque la solution contient en outre d'autres ions salins.
Le second effet liant l'activité à la concentration est l'effet de milieu. Il est désigné par :

$$\gamma^m_{H^+}$$

Cet effet traduit l'influence du milieu (solvant etc.) sur l'activité de l'ion H^+. Des interactions électrostatiques et chimiques jouent ici un important rôle. Par exemple, l'activité de H^+ est 200 fois supérieure dans l'éthanol que dans l'eau.
En prenant en compte à la fois l'effet salin et l'effet de milieu, la relation liant la concentration et l'activité devient :

$$a_{H^+} = \gamma^x_{H^+} \cdot \gamma^m_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

Ces exemples montrent qu'il est important de bien connaître l'échantillon mesuré, car les valeurs de pH obtenues sont d'autant plus reproductibles que les conditions de mesure sont mieux définies.

4.3. Solutions tampons

Les solutions tampons sont très importantes pour une mesure exacte du pH. Des tampons servent de solutions étalons pour étalonner les capteurs de pH et en vérifier les performances. La propriété essentielle d'un tampon de pH est sa capacité tampon, d'où son nom. Elle lui permet de maintenir le pH à une valeur constante même si des substances étrangères sont introduites dans la solution tampon.

La capacité tampon d'une solution vient du fait que les acides faibles ne se dissocient que partiellement selon l'équation d'équilibre suivante:

$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$

Dans cet équilibre l'anion A^- joue le rôle de base, car il prélève des protons du système, tandis que l'acide non dissocié HA peut fournir des protons au système. Une solution tampon à l'équilibre a par conséquent suffisamment d'anions (A^-) pour prélever d'éventuels protons apportés au système, mais elle a aussi suffisamment d'acide non dissocié pour remplacer d'éventuels protons soustraits du système. Puisque l'acide non dissocié HA est donneur de H^+ et l'acide dissocié A^- est accepteur de H^+, une solution tampon aura une capacité maximale lorsque les concentrations en HA et en A^- sont identiques.
En étudiant de plus près la théorie des solutions tampons on peut savoir dans quelle mesure une solution donnée convient en tant que tampon. Plusieurs propriétés de la solution tampon interviennent ici, dont la capacité tampon, l'influence de la température et la variation du pH par dilution de la solution tampon. Ces propriétés sont documentées dans la littérature pour de nombreuses solutions tampons standard.
A partir de l'équation donnée plus haut on peut tirer la constante d'équilibre de l'acide dissocié :

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

ou

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

et, en l'écrivant sous forme logarithmique :

$$log\left(\frac{1}{[H^+]}\right) = log\left(\frac{1}{K_a}\right) + log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Or $log(1/[H^+]) = -log[H^+] = pH$ et $log(1/K_a) = -logK_a = pK_a$, d'où :

$$pH = pK_a + log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$ (Henderson-Hasselbalch)

Cette équation est connue sous le nom d'équation de HENDERSON-HASSELBALCH.
La dernière équation montre que, lorsque la capacité tampon est maximale et donc $[A^-] = [HA]$, le pH correspond au logarithme négatif de la constante de dissociation,

$$pH = pK_a$$

Cette équation est très utile pour préparer une solution tampon à partir d'un acide faible de pKa connu.

Capacité tampon (ß)

La capacité tampon est définie comme étant le pouvoir d'une solution à maintenir son pH même après l'ajout d'une base ou d'un acide forts.
Il a été montré plus haut que la capacité tampon est optimale lorsque $pH = pK_a$, mais la capacité tampon globale d'un acide ou d'une base faibles est limitée à $pH = pK_a \pm 1$.
La courbe de titrage de l'acide acétique (CH_3COOH) par des ions OH^- ajoutés à la solution (figure 22) peut servir d'exemple pour illustrer la capacité tampon d'un acide faible. Le pK_a de l'acide acétique est de 4.8. La solution part d'une faible valeur du pH qui augmente lorsque davantage d'ions hydroxyle sont ajoutés dans la solution. Au début la variation est assez importante avec chaque goutte de solution d'hydroxyle, mais lorsque les concentrations d'acide non dissocié et d'acide dissocié commencent à s'égaliser, la courbe s'aplatit. Comme $[A^-] = [HA]$ lorsque $pH = pK_a$, la courbe devvrait s'aplatir autour de pH 4.8, puisque la capacité tampon devrait être la plus prononcée pour cette valeur du pH.

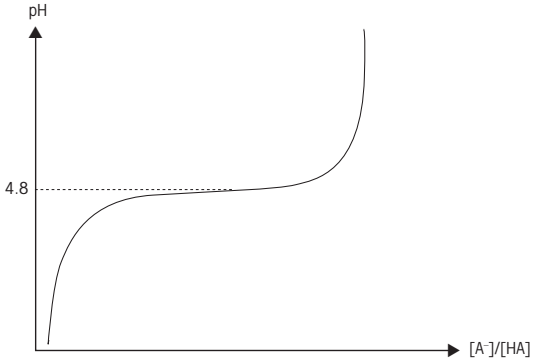


Figure 22. Capacité tampon de l'acide acétique.

En préparant et en utilisant des solutions tampons il faut également tenir compte des influences extérieures sur l'équilibre acide/base, par exemple l'absorption de CO_2 de l'atmosphère.

Valeur de dilution (ΔpH)
La valeur de dilution d'une solution tampon indique de combien le pH change en diluant la solution tampon par une même quantité d'eau distillée.
Une valeur de dilution positive signifie que le pH augmente, tandis qu'une valeur de dilution négative signifie que le pH diminue lorsque la dilution augmente.

Effet de température (ΔpH/ΔT)
La valeur du pH dépend de l'activité des ions H^+ de la solution. Or, l'activité des ions dépend de la température. Donc, la température influence également le pH.
Le coefficient de température exprime la variation de pH par °C.

4.4. La chaîne de mesure du pH

La mesure du pH revient en fait à une mesure de potentiel (chap. 1.3). Le potentiel variable d'une électrode sensible au pH est mesuré par rapport au potentiel stable d'une électrode de référence. La figure 7 montre un tel dispositif de mesure.
Le principe de ce dispositif est de former une chaîne galvanique en établissant la connexion entre les conducteurs métalliques dans les 2 électrodes par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs électrolytes. Cette chaîne galvanique (électrodes de pH et de référence) est raccordée à un appareil de mesure présentant une haute résistance d'entrée. Cet appareil relie les deux électrodes et mesure le potentiel E de la chaîne.
Le potentiel galvanique E est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 2.3\ \frac{RT}{nF} \cdot log\ a_{H^+}$$

déjà présentée dans la figure 6.
Afin de pouvoir comparer les potentiels galvaniques de différentes électrodes avec différents systèmes de référence, l'électrode standard, ou normale, à hydrogène (SHE ou NHE) a été introduite comme électrode de référence universelle. Le potentiel de SHE est par définition zéro à toutes les températures. SHE consiste en une feuille de platine platinée

immergée dans une solution de a_{H^+} = 1.0 et entourée d'une atmosphère d'hydrogène gazeux sous une pression de 1 bar.
Dans l'équation de Nernst E_0 est le potentiel standard pou a_{H^+} = 1.
Le facteur 2.3 RT/nF (E_N) est la pente de l'électrode de pH et donne la variation du potentiel mesuré pour une variation dix fois plus grande de l'activité H^+, en unités de pH. La valeur de E_N dépend de la température T en Kelvin. La figure 23 ci-dessous donne la valeur de la pente à différentes températures.

Température	Valeur E_N (mV)
0 °C	E_N = 54.2 mV
25 °C	E_N = 59.2 mV
50 °C	E_N = 64.1 mV

Figure 23. Influence de la température sur la pente de l'électrode de pH.

En examinant plus en détail le potentiel de chaîne mesurable E de l'équation de Nernst, il apparaît qu'il se compose de plusieurs potentiels intermédiaires illustrés par la figure 24.

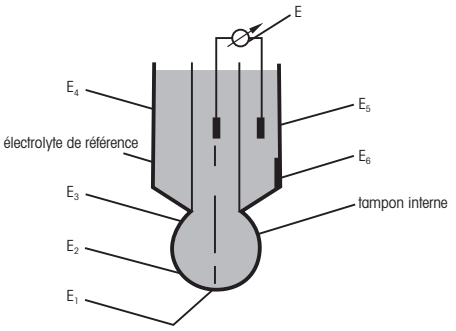


Figure 24. Les différentes sources de potentiel dans une électrode combinée

Electrode de pH

La chaîne de potentiels commence à la surface de contact entre la solution échantillon et la membrane de verre de l'électrode de pH, où l'on mesure le potentiel E1 corrélé au pH de l'échantillon. Afin de mesurer E1 et de lui attribuer une valeur définie du pH, tous les autres potentiels individuels de la chaîne E2 – E6 doivent être constants, le seul signal variable étant dû à la différence de potentiel entre l'électrolyte interne et

la solution échantillon séparés par la membrane de verre. Le dernier maillon de la chaîne est E6, le potentiel entre l'électrolyte de l'électrode de référence et la solution échantillon, qui est constant puisque l'électrode de référence est insensible au pH de l'échantillon.
Les autres potentiels E2, E3, E4 et E5 sont les maillons consécutifs de la chaîne qui va de l'échantillon à l'électrode de pH puis au pH-mètre, et qui revient ensuite du pH-mètre par l'électrode de référence à la solution échantillon. Ces différents maillons sont représentés sur la figure 24.
Le potentiel E1, sur la face externe de la membrane de verre est fonction du pH de la solution à mesurer.
E2 est le potentiel d'asymétrie de la membrane de verre. Il est égal au potentiel que présente la membrane lorsque ses faces externe et interne sont en contact avec la même solution et que les éléments conducteurs internes et externes sont identiques. E2 dépend de l'épaisseur de la membrane et de son mode de fabrication.
Physiquement le potentiel dépend de l'équilibre d'ions hydrogène qui s'établit à l'interface entre la solution de mesure et la couche de gel extérieure de la membrane de verre. Si l'activité des ions hydrogène est différente dans les deux phases, un transport d'ions hydrogène aura lieu. Par conséquent la couche de gel se charge ce qui empêche tout nouveau transport de H^+. Ce potentiel résultant est responsable des différentes activités de l'ion hydrogène dans la solution échantillon et la couche de gel. Le nombre d'ions hydrogène dans la couche de gel est déterminé par le squelette d'acide silicique de la membrane de verre et peut être considéré comme constant et donc indépendant de la solution de mesure.
Le potentiel de la pellicule de gel externe de la membrane de verre se répercute à l'intérieur de la membrane de verre par les ions Li^+ contenus dans le verre de la membrane, où apparaît un autre potentiel de limite de phases symbolisé par E3 dans la figure 24.
Le potentiel E3 arrive ensuite par la solution tampon interne de l'électrode de pH à E4, sur le fil de derivation de l'électrode de pH, puis au pH-mètre.

Electrode de référence

Lorsque le potentiel de la chaîne de l'électrode de pH (E1 – E4) arrive au pH-mètre, ce dernier a besoin d'un signal de référence contre lequel il peut mesurer le signal de pH. Le signal de référence est fourni par l'électrode s'en charge, où une autre chaîne de potentiels (E5 – E6) délivre un potentiel stable indépendamment de la solution échantillon.

Le pH-mètre est connecté à l'élément de référence de l'électrode de référence et est est ainsi en contact avec l'interface entre l'élément de référence et l'électrolyte de référence (potentiel E5).
Parmi les différents éléments de référence, l'élément argent/chlorure d'argent est le plus répandu. L'électrode de référence argent/chlorure d'argent présente certes des avantages significatifs par rapport à l'électrode au calomel, mais c'est surtout pour des raisons environnementales que l'électrode de référence au calomel a pratiquement disparu. L'étape suivante est le potentiel E6 au contact entre l'électrolyte de référence, à l'intérieur de l'électrode de référence, et la solution échantillon, à l'extérieur de l'électrode. De nouveau, il est important que le potentiel soit stable ici puisqu'il sert de signal de référence. La jonction liquide est très importante pour ce contact, car c'est à travers elle qu'a lieu la diffusion des ions. La propriété critique de la jonction liquide est la diffusion d'ions qui est la source du potentiel de diffusion ($E6/E_{diff}$). Le potentiel de diffusion ne dépend pas seulement du type de jonction liquide et de ses propriétés, il dépend également des ions qui diffusent.
Comme E_{diff} entre dans le potentiel de chaque chaîne de mesure, le pH de différentes solutions de mesure ne peut être comparé, au sens strict, que si le potentiel de diffusion est identique dans toutes les solutions. Dans la pratique ceci n'est pas toujours possible et on tente alors de maintenir E_{diff} petit et constant afin de limiter l'erreur de mesure.
La vitesse de migration des ions est déterminée par leur charge et leur taille. La taille d'un ion est déterminée non par sa taille «nominale», mais par son enveloppe d'hydratation. Tous les ions en solution aqueuse sont entourés d'une enveloppe de molécules d'eau polarisées. Ainsi, l'ion lithium, petit mais fortement hydraté, migre plus lentement qu'un ion beaucoup plus gros mais peu hydraté. Quant aux ions H^+ et OH^- ions, qui migrent selon des mécanismes complètement différents, ils ont une mobilité très supérieure à celle de tous les autres ions. La figure 25 donne des exemples de vitesse de migration de différents ions.

Mobilités ioniques (en 10^{-4} cm^2 / s·V) à 25 °C			
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	CH_3COO^-	4.24

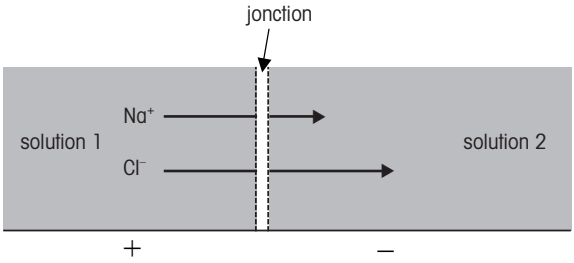


Figure 25. Mobilité ionique et diffusion des ions à travers une jonction liquide

En prenant l'exemple des ions sodium et chlorure, le tableau et la figure ci-dessus montrent que ces ions diffusent avec différentes vitesses à travers une jonction liquide, d'une solution 1 vers la solution 2. Puisque les ions Cl^- de la solution migrent beaucoup plus vite que les ions Na^+, une séparation de charges apparaît.

Cette séparation de charges crée un potentiel de diffusion qui entrave la migration. Il en résulte un équilibre dynamique qui est long à se stabiliser. C'est pourquoi les différentes vitesses de diffusion des ions dans l'électrolyte de référence à travers la jonction liquide entraînent une réponse plus lente de l'électrode. Il est donc très important que la jonction liquide soit très poreuse afin de permettre un flux d'électrolyte intense et d'obtenir un temps de réponse aussi court que possible.

La séparation de charges et donc le potentiel de diffusion E_{diff} augmentent si la mobilité des cations et des anions est très différente. Cet effet est particulièrement marqué dans les solutions fortement acides ou basiques. E_{diff} est également affecté dans le cas où l'une des deux solutions est très diluée. Un exemple typique serait la mesure du pH d'un échantillon déficitaire en ions tel que l'eau pure. Dans ce cas le potentiel de diffusion augmente également, car la différence de charge est augmentée par l'échantillon pur à l'extérieur de la jonction liquide.

Afin de maintenir le potentiel de diffusion aussi faible que possible, il faut s'assurer que l'électrolyte de référence soit une solution concentrée équitransfert (même mobilité des anions et des cations). C'est le cas des électrolytes de référence les plus courants, KCl et KNO_3, comme le montre la figure 25.

Cependant, malgré ces précautions, le potentiel de diffusion est élevé aux valeurs extrêmes du pH, même avec des électrolytes de référence idéaux, ce qui est illustré par l'exemple ci-après (à 25 °C) :

Electrolyte interne	Solution échantillon	Potentiel de diffusion	ΔpH
KCl (sat.)	HCl (1 mol/L)	E_{diff} = + 14.1 mV	0.238 unités de pH
KCl (sat.)	NaOH (1 mol/L)	E_{diff} = - 8.6 mV	0.145 unités de pH

La description du potentiel de diffusion montre clairement que certaines mesures du pH sont plus difficiles que d'autres, notamment dans les solutions très diluées ou déficitaires en ions, telles que les solutions à milieu non aqueux. Dans ces cas le potentiel de diffusion devient assez important et entraîne un signal de référence instable. Les jonctions liquides colmatées ont d'ailleurs le même effet, en inhibant l'écoulement libre de l'électrolyte.

4.5. Etalonnage/ ajustement du dispositif de mesure du pH

Deux valeurs, à savoir le zéro (mV) et la pente (mV/pH) de l'électrode peuvent être ajustées sur le pH-mètre en fonction de l'électrode qui lui est raccordée. Puisqu'il faut ajuster deux valeurs, le réglage minimal requiert un étalonnage à deux points.

Le réglage du zéro et de la pente est requis pour compenser tout écart par rapport aux valeurs théoriques. Ces écarts sont dus à la réponse non parfaitement linéaire de l'électrode. Une solution tampon de pH 7.00 correspond au zéro de la plupart des électrodes de pH en verre et est spécialement conçu pour l'étalonnage du zéro. Selon la plage de mesure envisagée, des solutions tampons de pH 4.01 ou pH 9.21 (ou 10.00) sont recommandées pour ajuster la pente.

Ces deux réglages sont illustrés dans la figure ci-dessous. Le dessin de gauche montre, en mV, l'écart par rapport à la valeur théorique, soit 0 mV à pH 7.00. Le dessin de droite montre l'écart de la pente par rapport à la valeur théorique de 59.16 mV/pH à 25 °C.

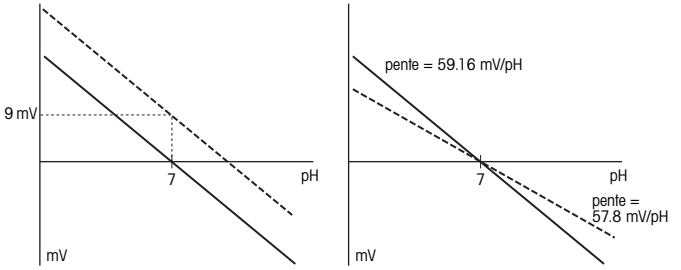


Figure 26. A gauche: écart du zéro d'une électrode de pH sur le pH-mètre, à droite: écart de la pente d'une électrode de pH. Les lignes pleines représentent le comportement idéal, les lignes interrompues le comportement effectif.

4.6. L'influence de la température sur les mesures de pH

La température influence à la fois l'électrode et l'échantillon. Cette influence est étudiée plus en détail dans les paragraphes suivants.

Effet de la température sur l'électrode

La température influence l'électrode de pH de différentes façons :

Pente

Dans l'équation de Nernst, qui décrit la relation entre les mV mesurés et le pH de l'échantillon, la température en Kelvin figure dans le terme matérialisant la pente :

$$E = E_0 + 2.3\,\frac{RT}{nF} \cdot log\, a_{H^+}$$

En remplaçant toutes les lettres par des chiffres, sauf la température en Kelvin (T), on obtient :

$$E = E_0 - 0.198 \cdot T \cdot pH$$

Cette équation montre clairement que la pente d'une électrode dépend linéairement de la température. Le comportement est par conséquent entièrement prévisible et l'effet de la température peut être compensé par le pH-mètre, moyennant un capteur de température intégré.

Intersection des isothermes

L'intersection des isothermes dépend du comportement des différents potentiels E1 à E6 et est caractéristique de chaque électrode. Pour une électrode idéale, les droites d'étalonnage à différentes températures se croiseraient au zéro de l'électrode (pH 7.00/0 mV) et la pente serait toujours proportionnelle à la température absolue.

Puisque le potentiel global de l'électrode de pH est la somme de E1 – E6, qui tous dépendent individuellement de la température, l'intersection des isothermes peut ne pas coïncider avec le zéro de l'électrode.

Il est important que l'intersection des isothermes d'une électrode soit aussi proche que possible du zéro, car plus il est près de pH 7, plus petite sera l'erreur de compensation de la température. L'erreur de mesure augmente avec la différence de température entre l'étalonnage et les solutions échantillons et peut être de l'ordre de 0.1 unités de pH. Le pH le plus exact est obtenu si la température d'étalonnage est identique à celle des solutions de mesure.

Les erreurs de mesure sont illustrées par la figure 27.

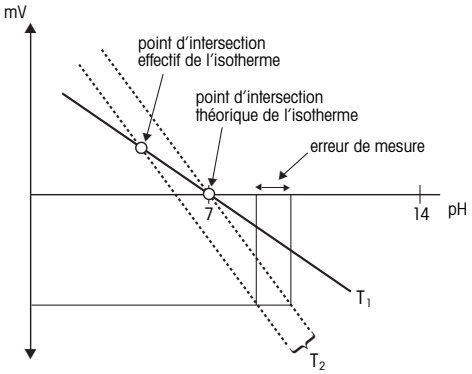


Figure 27. Intersection des isothermes, théorie et pratique

Si l'intersection effective des isothermes ne coïncide pas avec le point d'intersection théorique, l'erreur de mesure peut être importante, selon les différences de température entre échantillons ou entre échantillon et étalonnage. De plus, l'erreur peut devenir significative si l'intersection effective des isothermes est loin de l'intersection théorique, et si la mesure et l'étalonnage sont effectués à différentes températures.

Autres phénomènes liés à la température

Le temps de réponse de l'électrode est également affecté si la température varie en cours de mesure ou d'une mesure à l'autre.
Si la variation de température est rapide, une électrode de pH courante dérive jusqu'à ce que les températures de l'électrode et du milieu sont égalisées. Pour qu'une électrode combinée réagisse rapidement aux variations de température de l'échantillon, l'électrode de pH interne et l'électrode de référence externe doivent avoir la même température. Ceci n'est possible que moyennant une disposition symétrique des demi-éléments de pH et de référence.

Effet de la température sur l'échantillon mesuré

Chaque solution échantillon présente une réaction caractéristique de son pH à la température. Elle est exprimée par le coefficient de température qui décrit comment le pH change en fonction de la température. Ce changement de pH étant différent pour chaque échantillon, il est pratiquement impossible à compenser.
La constante de dissociation de l'eau dépend de la température. Si la température de l'eau pure passe de 0 à 100 °C, le point de neutralité

recule de 1.34 unités de pH. En d'autres termes, K_w de l'eau diminue si la température augmente. Les acides et bases faibles présentent un comportement similaire, car leurs constantes de dissociation dépendent également de la température.

Le coefficient de température est déterminé par deux paramètres:

- le coefficient d'activité (γ)
- la constante acide

L'effet de la température sur le coefficient d'activité γ augmente lorsque γ s'écarte nettement de 1, c'est-à-dire, si la concentration et l'activité d'une solution diffèrent nettement. Ceci est notamment le cas des solutions concentrées et en présence d'ions fortement chargés..

La constante acide pK_a dépend également de la température, mais cette relation n'est pas linéaire. La dissociation d'un acide change avec la température et entraîne un changement de la concentration en H^+ et donc du pH.

En général les systèmes acide/base organiques ont un coefficient de température plus élevé que les systèmes minéraux, et les solutions alcalines dépendent plus fortement de la température que les solutions acides. Ce fait est illustré par les exemples suivants :

pH à:	**20 °C**	**30 °C**
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
tampon phosphate	7.43	7.40
tampon Tris	7.84	7.56

Ces exemples montrent clairement qu'un coefficient de température élevé peut également se rencontrer dans des solutions neutres. La température doit par conséquent être prise en compte quand il s'agit de comparer des pH mesurés à différentes températures. Afin d'être comparables, les échantillons devraient idéalement être mesurés à la même température. Il n'est généralement pas possible de compenser la température pour les solutions chimiques. Des tables de compensation de température ont cependant été déterminées pour les solutions tampons standard. Les tables pour les solutions tampons standard METTLER TOLEDO figurent dans l'annexe 5.1. Ces tables sont également programmées dans tous les pH-mètres METTLER TOLEDO et servent automatiquement si un capteur

de température est raccordé au pH-mètre. Ceci garantit l'utilisation d'une valeur de pH correcte pour le tampon à la température à laquelle l'étalonnage est effectué.

4.7. Phénomènes apparaissant avec des solutions particulières

Différents problèmes peuvent apparaître lors de la mesure d'échantillons autres que les solutions aqueuses, claires, faciles à mesurer. Ces problèmes peuvent être d'origine électrique ou chimique et sont brièvement traités dans ce chapitre.

Erreur alcaline

Un effet alcalin s'observe lorsque les ions H^+ dans la couche de gel de la membrane sensible au pH sont partiellement ou complètement remplacés par des ions alcalins. Le pH mesuré est alors trop bas par rapport au nombre d'ions H^+ dans l'échantillon. Dans des conditions extrêmes, où l'activité de l'ion H^+ peut être négligée, la membrane de verre ne réagit qu'aux ions sodium.

Bien que cet effet soit dit erreur alcaline, ce ne sont effectivement que les ions sodium et lithium qui causent des erreurs notables. L'effet augmente avec la température et le pH (pH > 9). Il peut être minimisé en utilisant une membrane de verre spéciale. La figure 28 illustre le comportement d'une électrode dans ces conditions.

Erreur acide

Dans les milieux très acides, les molécules acides sont absorbées par la couche de gel, diminuant ainsi l'activité de l'ion H^+ dans cette couche. Le pH est par conséquent artificiellement élevé. L'erreur acide est moins dérangeante que l'erreur alcaline et ne concerne que les valeurs très basses du pH. La figure 28 illustre également ce cas.

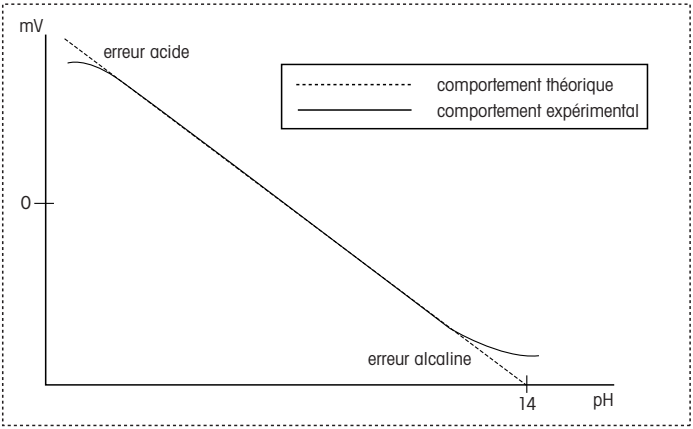


Figure 28. Illustration de l'erreur alcaline et de l'erreur acide d'une électrode.

Réactions avec l'électrolyte de référence

Les réactions chimiques entre les électrolytes et la solution mesurée peuvent constituer une autre source de difficultés. Le précipité qui en résulte colmate les pores du diaphragme et augmente ainsi considérablement la résistance électrique.

Avec l'électrolyte de référence KCl, les ions suivants peuvent former des composés peu solubles et précipiter :

Hg^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}, ClO_4^{-}

Le chlorure d'argent peut réagir avec le bromure, l'iodure, le cyanure et surtout avec les sulfures et les composés sulfurés tels que la cystine et la cystéine. La contamination par le sulfure d'argent se traduit par une coloration noire du diaphragme. Comme décrit au chapitre 2.1, la contamination du diaphragme peut avoir des conséquences négatives pour les mesures :

- réponse plus lente de l'électrode, ou
- potentiel de diffusion (Ediff), entrant directement sous forme d'erreur dans la mesure du pH.

Afin de prévenir ces réactions entre l'électrolyte et la solution échantillon on peut soit utiliser un électrolyte qui ne réagit pas avec les ions énumérés plus haut, soit employer une électrode à jonction liquide double et pont d'électrolyte ne réagissant pas avec l'échantillon.

Milieux organiques

La mesure du pH dans des milieux organiques ou des solutions non aqueuses (moins de 5 % d'eau) est particulièrement délicate parce que la définition classique du pH ne s'applique pas à ce type d'échantillons. Pour déterminer le pH d'échantillons non aqueux il faut savoir que la plage de pH conventionnelle de pH 0 à pH 14 basée sur la dissociation de l'eau n'est plus valable. C'est alors l'équilibre de dissociation, c'est-à-dire le produit ionique du solvant employé et non celui de l'eau qu'il faut considérer. Ceci peut conduire à des plages de concentration en ions H+ dans le solvant complètement différentes et donc à une échelle de pH totalement différente. La figure 29 illustre cette situation en présentant les plages de pH valables pour quelques solvants courants.

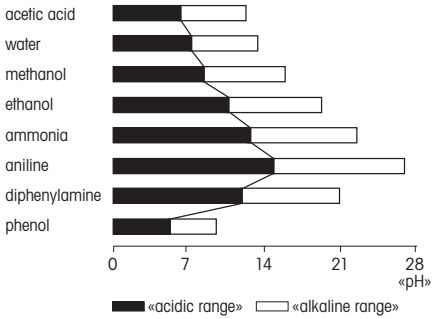


Figure 29. Echelle de pH dans différents solvants

En travaillant avec des solvants non aqueux, on mesure couramment une valeur relative du pH plutôt qu'une valeur absolue, par exemple dans les titrages dans l'huile. Dans ce cas, ce n'est pas l'échelle de pH qui compte, mais le saut de potentiel observé lorsque la réaction se termine. En mesurant le pH dans un échantillon non aqueux, il faut savoir que la mesure ne fournira pas une valeur absolue du pH. De plus l'électrode perd sa couche de gel hydraté sur la membrane sensible au pH. Afin de pouvoir malgré tout effectuer des mesures, il faut réhydrater la couche de gel dans une solution riche en ions entre les expériences.
Si l'on désire faire des mesures quantitatives dans des solvants non aqueux, on peut établir une courbe d'étalonnage de l'électrode de pH en verre avec différents échantillons de composition connue et répondant aux conditions régnant dans les échantillons à mesurer. Il est alors pos-

sible de différencier les compositions des échantillons par les mesures, sans avoir à déterminer une valeur absolue.
Puisque les solvants non aqueux sont normalement déficitaires en ions, les mesures risquent d'être instables.

5. Annexes

5.1. Tables de température pour les solutions tampons METTLER TOLEDO

Température	Solutions tampons étalons de pH METTLER TOLEDO								NIST/DIN 19266		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
25.0	**1.68**	**2.00**	**4.01**	**7.00**	**9.21**	**10.00**	**10.01**	**11.00**	**4.008**	**6.865**	**9.183**
30.0	1.68	1.99	4.01	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018

Mettler-Toledo AG, Analytical
CH-8603 Schwerzenbach, Suisse
Téléfon +41-44-806 77 11
Fax +41-44-806 73 50

www.mt.com/education-line
Pour plus d'informations

Sous réserve de modifications techniques
© 5/2007 Mettler-Toledo AG
Imprimé en Suisse 51300185
MCG MarCom Greifensee